

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

**N° 76 24829**

(54) Procédé pour améliorer la liaison adhésive dans des masses composites acier-caoutchouc et nouveaux produits ainsi obtenus.

(51) Classification internationale (Int. Cl.<sup>2</sup>). C 09 J 5/06; B 29 H 9/10, 17/00,  
B 60 C 1/00.

(22) Date de dépôt ..... 13 août 1976, à 16 h 4 mn.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : *Demande de brevet déposée aux Etats-Unis d'Amérique le 15 août 1975, n. 605.086 aux noms de Nicholas Konstantine Harakas, Paul Aloysius Tierney, Kent Harwell Fulton et Malcolm Franklin Bender.*

(41) Date de la mise à la disposition du  
public de la demande ..... B.O.P.I. — «Listes» n. 10 du 11-3-1977.

(71) Déposant : Société dite : MONSANTO COMPANY. Constituée selon les lois de l'Etat de Delaware, USA, résidant aux Etats-Unis d'Amérique.

(72) Invention de :

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Chereau et Cabinet Rodes réunis. Conseils en brevets d'invention, 107, boulevard Péreire, 75017 Paris.

La présente invention se rapporte au domaine général des masses composites acier-caoutchouc dans lesquelles un adhésif organique est interposé entre les deux matières pour effectuer une liaison de métal à caoutchouc. Plus particulièrement, la présente invention se rapporte à un procédé pour améliorer la stabilité à l'hydrolyse de la liaison entre le composant de renforcement en acier de la masse composite et l'adhésif organique de métal à caoutchouc.

Les masses composites d'acier et de caoutchouc où des éléments renforçant constitués d'acier ou d'alliages d'acier sont liés au caoutchouc trouvent une large application dans un grand nombre de produits qui comprennent, par exemple, des courroies de convoyeurs, des tuyaux à mise en service dans des conditions sévères, des courroies de poulies et des pneumatiques. L'application de ces masses composites dans la fabrication de pneumatiques est devenue particulièrement importante. Ainsi, il y a une utilisation toujours croissante de câblé d'acier pour fournir une plus grande résistance et un plus grand renforcement dans les pneus pour véhicules.

Le procédé traditionnel pour lier le caoutchouc à l'acier consiste à revêtir la surface d'acier avec du laiton en vue d'un contact direct avec le caoutchouc. Cependant, en plus d'être coûteux, le revêtement de laiton présente les inconvénients d'être exceptionnellement sensible aux conditions de traitement et à la composition caoutchouteuse. Par suite, on a recherché des procédés à titre de variante, en accordant une attention particulière à l'utilisation de divers adhésifs formés de résine organique pour l'application à la surface de l'acier avant le pressage pour faire contact avec le composant caoutchouteux. On a depuis lors trouvé que les adhésifs organiques bien connus du type RFL, qui ont été utilisés pendant de nombreuses années dans la liaison de fibres polymères à du caoutchouc, fournissent une variante satisfaisante au procédé classique de revêtement de laiton.

La composition adhésive RFL de base a d'abord été décrite dans le brevet américain n° 2.128.229 qui a été publié en 1938 et se compose d'une émulsion aqueuse d'une résine résorcinol-formaldéhyde et d'un latex de caoutchouc. Bien qu'il y ait diverses améliorations et diverses additions à cette formulation de base au cours des

années, tel qu'on l'a décrit dans les brevets américains n° 3.817.778 et n° 3.835.082, ces additions et ces perfectionnements n'ont pas fondamentalement modifié le caractère de la composition de base et toutes ces variantes sont généralement désignées sous le

5 nom d'adhésifs organiques de type RFL.

Bien que l'utilisation d'adhésifs RFL comme liants dans la fabrication de masses composites d'acier et de caoutchouc ait produit généralement des résultats satisfaisants, on a récemment observé un inconvénient qui se manifeste lorsque des articles composés

10 de ces masses composites sont soumis à des environnements contenant de l'humidité durant l'utilisation. Ainsi, on a trouvé que la liaison entre l'adhésif et la surface de l'acier s'affaiblit en présence d'eau. Quand l'exposition à l'humidité est prolongée, l'élément de

15 renforcement en acier tend à se séparer de l'adhésif le liant au caoutchouc et la surface séparée est exposée aux effets corrosifs de l'environnement aqueux. Eventuellement, la dégradation provoquée par cette séparation et cette corrosion entraînent une rupture du produit composite, par exemple, d'un pneumatique renforcé de câblé d'acier.

20 En conséquence, l'objet principal de la présente invention est d'améliorer sensiblement la stabilité à l'hydrolyse de la liaison adhésive entre un adhésif organique de type RFL et la surface des éléments renforçants en acier, employés dans des masses composites de caoutchouc et d'acier.

25 La présente invention, telle que décrite et revendiquée ici, est réalisée par un procédé qui en gros comprend les étapes suivantes séquentiellement :

(a) on immerge un élément de renforcement en acier ou en alliage d'acier dans un bain aqueux contenant un acide ou une

30 base pendant une période de 3 à 25 secondes, le bain étant maintenu à une température dans l'intervalle de 20°C à 95°C;

(b) on soumet cet élément à un rinçage par l'eau;

(c) on revêt la surface de l'élément d'acier par un composé d'organosilane ayant la formule suivante :



où X est un radical amino, glycidoxy ou aminoéthyle; et où  $R^1$  est un radical alkylène ayant 2 à 4 atomes de carbone et X est un groupe

38 amino ou glycidoxy et  $-HN-R^3-$ , où  $R^3$  est un radical alkylène ayant

2 à 3 atomes de carbone quand X est le groupe aminoéthyle, et où  $R^2$  est un radical alkyle ayant 1 à 2 atomes de carbone;

(d) on immerge cet élément dans un adhésif organique de type RFL; et ensuite

5 (e) on cuit cet élément immergé.

Dans certains cas, on a trouvé souhaitable d'employer à la fois un bain contenant un acide et un bain contenant une base dans l'étape initiale de préparation de la surface d'acier pour l'application du revêtement en organosilane.

10 Dans un tel cas, l'élément d'acier est d'abord introduit dans une solution caustique et ensuite rincé avec de l'eau, suivi d'une immersion dans une solution d'acide et d'un second rinçage à l'eau.

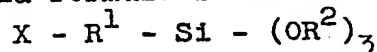
Un aspect important du procédé selon la présente invention est la préparation initiale de la surface d'acier ou d'alliage d'acier pour recevoir le revêtement d'apprêt en organosilane. Le but de ce mode opératoire est à la fois de retirer les matières étrangères, telles que de la graisse, de l'huile et d'autres produits de contamination, et de fournir à l'élément de renforcement en acier le potentiel de surface électrostatique convenable afin de  
15 20 rendre optima la résistance de liaison du silane à l'acier.

La préparation de la surface peut être réalisée en immergeant la matière en acier dans un bain aqueux contenant un acide, maintenue à une température de 20°C à 95°C, le temps de séjour dans  
25 le bain étant d'environ 3 à 25 secondes. En émergeant du traitement par le bain, l'acier ou l'alliage d'acier est totalement rincé à l'eau pour retirer les produits chimiques résiduels du bain et d'autres produits de contamination. Bien qu'un bain contenant un acide soit généralement préféré, une solution aqueuse de produit caustique peut être employée de manière semblable comme variante, dans  
30 les mêmes conditions de température et de temps de séjour. Dans certains cas, par exemple, lorsqu'on traite un élément de renforcement en acier étiré ou laminé ayant une configuration de ruban, la combinaison d'un traitement par un bain caustique et par un bain  
35 acide peut être utilisée avantageusement. Dans un tel cas, l'immersion dans chaque bain est suivie d'un rinçage à l'eau.

Tout acide minéral peut être employé pour constituer  
38 le bain acide aqueux tel que, par exemple, l'acide sulfurique, nitrique, chlorhydrique ou phosphorique, l'acide phosphorique étant spé-

cialement préféré. Dans le cas du bain caustique, une base forte est généralement utilisée telle que, par exemple, la soude, la potasse, la chaux ou d'autres bases. Afin de fournir la concentration ionique désirée, la solution d'acide de départ a de préférence un pH dans la gamme d'environ 1 à 2,5, et, quand on emploie une solution de produit caustique, le pH est de manière souhaitable dans la gamme d'environ 9 à 10,5. Cependant, on a trouvé que le mode opératoire n'est pas sensible aux changements de pH durant le fonctionnement et de larges écarts à partir de la gamme de pH initiale n'ont pas généralement d'effets nocifs sur les résultats. En plus d'une solution acide ou d'une solution basique, on peut avantageusement ajouter au bain, durant la préparation, des matières telles que des produits tensio-actifs, des agents séquestrants, des agents de chélation, et d'autres agents.

Bien qu'un grand nombre d'agents de couplage à base de silane aient été utilisés dans le passé pour améliorer la liaison entre des substances différentes, telles que par exemple entre une fibre organique et une résine synthétique, on a trouvé que de nombreux composés parmi ces composés étaient totalement non satisfaisants pour l'application prévue par la présente invention. Ainsi, de nombreuses difficultés sont rencontrées lorsqu'on fait des tentatives pour lier la surface d'un élément de renforcement en acier, qui est probablement une structure d'oxyde ou d'hydroxyde de fer hydraté complexe, avec un système d'adhésifs RFL organiques. La demanderesse a maintenant trouvé que ceci peut être réalisé avec des résultats extraordinairement bons quand le composé d'organosilane employé a la formule suivante :



où X est un radical amino, glycidoxy ou aminoéthyle, et où  $R^1$  est un radical alkylène ayant 2 à 4 atomes de carbone, quand X est un groupe amino ou glycidoxy, et  $-HN-R^3$ , où  $R^3$  est un radical alkylène ayant 2 à 3 atomes de carbone, quand X est le groupe aminoéthyle; et où  $R^2$  est un groupe alkyle ayant 1 à 2 atomes de carbone.

Des exemples de ces composés qui peuvent être utilisés sont le  $\gamma$ -aminopropyltriéthoxysilane, le  $\gamma$ -glycidoxypropyltriméthoxysilane, le N- $\beta$ -aminoéthyl- $\gamma$ -aminopropyltriméthoxysilane, le  $\gamma$ -aminopropyltriméthoxysilane, le  $\gamma$ -aminoéthyltriéthoxy-

silane, le  $\gamma$ -glycidoxyéthyltriéthoxysilane, le N- $\beta$ -aminoéthyl- $\gamma$ -aminoéthyltriéthoxysilane, le  $\gamma$ -aminobutyltriéthoxysilane, et le  $\gamma$ -aminoéthyltriméthoxysilane. Des composés préférés sont le  $\gamma$ -aminopropyltriéthoxysilane, le N- $\beta$ -aminoéthyl- $\gamma$ -aminopropyltriméthoxysilane et le  $\gamma$ -glycidoxypropyltriméthoxysilane, le  $\gamma$ -aminopropyltriéthoxysilane étant spécialement préféré.

Puisque les composés mentionnés ci-dessus sont solubles dans l'eau, ils peuvent être convenablement appliqués à partir d'une solution aqueuse pour revêtir l'élément de renforcement en acier. La concentration du silane dans la solution aqueuse doit être au moins 1,0 % en volume et peut aller jusqu'à 20 % en volume ou plus. Cependant, puisqu'il est simplement nécessaire qu'une couche monomoléculaire de silane soit déposée à la surface de l'élément de renforcement, ceci est généralement facilement réalisé avec des solutions aqueuses qui contiennent une concentration de 1,0 % en volume de silane et rarement, si toutefois cela se produit, il est nécessaire que la concentration dépasse 5,0 % en volume. Puisque la performance du silane est indépendante du mode d'application, le revêtement peut être appliqué à la température ambiante par n'importe quel procédé convenable, par exemple par pulvérisation, immersion ou brossage. Des modes opératoires rigoureux de séchage après l'application, tels que l'utilisation d'air forcé ou un chauffage par rayonnement, ne sont pas généralement exigés puisqu'il est seulement nécessaire de retirer l'excès d'eau du substrat d'acier avant l'application de l'adhésif. Ceci peut être normalement réalisé par séchage dans l'air à la température ambiante, pendant de courtes périodes de temps.

L'adhésif de type RFL est appliqué au substrat d'acier traité par du silane par le mode opératoire d'immersion standard et classiquement utilisé. Ainsi, l'élément de renforcement en acier est passé à travers un système aqueux contenant l'adhésif RFL pour déposer un revêtement de l'adhésif à la surface de l'acier. L'élément en acier est alors chauffé pour cuire le revêtement d'adhésif appliqué. L'étape de cuisson sera généralement de l'ordre de 1 à 5 minutes, à des températures dans l'intervalle de 100 à 260°C. A ce point, l'élément de renforcement en acier revêtu d'adhésif peut être encastré dans une composition de caoutchouc pouvant être cuite, afin de former un article partiellement lié. Une résistance totale

à la liaison n'est pas achevée bien sûr, jusqu'à ce que le caoutchouc pouvant être cuit recouvrant l'acier soit cuit.

La présente invention est, en outre, illustrée par les exemples suivants.

5

#### EXEMPLE 1

Un câblé d'acier brillant pour pneu, comprenant cinq fils à diamètre de 0,025 cm, a été traité en surface dans un bain aqueux contenant une composition de nettoyage du commerce fortement alcaline, vendue par la société dite Apex Alkali Products Company sous la marque déposée Apex 764-M. Le bain aqueux contenait 50 grammes par litre de cette composition alcaline qui fournissait un pH dans la gamme d'environ 9,5 à 10,5. Le câblé d'acier a été immergé dans le bain caustique qui a été maintenu à une température de 85°C pendant une période d'environ 15 secondes. Ceci a été suivi d'un essuyage dans l'air avec de l'air pressurisé et d'un rinçage à l'eau à 65°C pendant 15 secondes.

Puisque cet exemple a été utilisé comme contrôle dans divers modes opératoires expérimentaux, un produit d'apprêt en organosilane n'a pas été appliqué, et l'adhésif RFL a été déposé directement sur la surface, traitée par le produit caustique, du câblé d'acier. L'adhésif de type RFL employé était un latex phénol-résorcinol-formaldéhyde, tel que décrit dans le brevet américain n° 3.817.778, et a été appliqué par la technique classique d'immersion, suivie de cuisson thermique à des températures standard de cuisson.

25

#### EXEMPLE 2

Un câblé en acier brillant pour pneu, comprenant cinq fils à diamètre de 0,025 cm, a été traité en surface dans un bain de produit caustique et rincé à l'eau dans des conditions et d'une manière identiques à celles décrites dans l'exemple 1 ci-dessus.

Après cette préparation de la surface, on a appliqué à la surface du câblé d'acier un produit d'apprêt qui se composait du composé  $\gamma$ -aminopropyltriéthoxysilane ayant la formule  $H_2NCH_2CH_2CH_2Si(OC_2H_5)_3$ . Ceci a été réalisé en immergeant le câblé d'acier dans une solution aqueuse contenant 5 % en volume du composé d'organosilane. Après le dépôt, le revêtement de silane a été séché et un revêtement d'adhésif RFL a été alors appliqué à la surface du câblé d'acier. La composition adhésive était identique à

35

38



celle employée dans l'exemple 1, tout comme l'était la manière suivant laquelle on l'a appliquée et on l'a cuite.

### EXEMPLE 3

- 5 Un câblé en acier brillant pour pneu, comprenant cinq fils à diamètre de 0,025 cm, a été traité de manière identique à celle qui a été décrite dans l'exemple 2, sauf que le produit d'apprêt en silane appliqué à la surface du câblé d'acier avant application de l'adhésif se composait du composé  $\gamma$ -glycidoxypropyltriméthoxysilane ayant la formule  $\text{H}_2\text{C} \begin{smallmatrix} \diagup \text{O} \diagdown \end{smallmatrix} \text{CH}-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ .
- 10 Ce composé a été appliqué à partir d'une solution aqueuse dont le pH a été réglé à 4,0 avec de l'acide acétique.

### EXEMPLE 4

- 15 Un câblé en acier brillant pour pneu, comprenant cinq fils à diamètre de 0,025 cm, a été traité de la même manière que celle de l'exemple 2, à une exception près, c'est que le produit d'apprêt en silane appliqué à la surface du câblé d'acier avant l'application de l'adhésif se composait du composé N- $\beta$ -aminoéthyl- $\gamma$ -aminopropyltriméthoxysilane ayant la formule  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{HNCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ .

### EXEMPLE 5

- 20 Cet exemple illustre l'utilisation d'un bain acide pour préparer la surface de l'acier à recevoir le revêtement d'organosilane, par opposition à l'utilisation d'un bain caustique dans les exemples précédents.
- 25 Un câblé en acier brillant pour pneu, comprenant cinq fils à diamètre de 0,025 cm, a été traité en surface dans un bain aqueux dans lequel on a incorporé une composition de nettoyage du commerce contenant de l'acide phosphorique, vendue sous la marque déposée Oakite 33 et fabriquée par la société dite Oakite Products
- 30 Company. Le bain contenait 10 % en volume de cette composition de nettoyage et avait un pH dans l'intervalle compris entre environ 1,0 et 2,5. Le traitement a été effectué en immergeant le câblé d'acier dans un bain acide étant à une température de 75°C. Ceci a été suivi d'un rinçage par l'eau chaude, l'eau étant à une température de 65°C.

- 38 Après le rinçage et l'enlèvement de l'excès d'eau à partir du câblé d'acier, un revêtement d'aminopropyltriéthoxysilane a été appliqué à la surface du câblé. Ceci a été réalisé par immer-

sion dans une solution aqueuse qui contenait 5 % en volume du composé de silane. Après avoir été appliqué, le revêtement a été séché et un adhésif RFL a été alors déposé par dessus le revêtement de silane sur le câblé d'acier. La composition adhésive était la même que celle employée dans l'exemple 1, tout comme l'était la manière  
5 suivant laquelle elle a été appliquée et cuite.

#### EXEMPLE 6

Cet exemple illustre une réalisation de la présente invention où à la fois un bain caustique et un bain acide sont employés  
10 pour préparer la surface du câblé d'acier à recevoir le produit d'apprêt en silane.

Un câblé d'acier brillant pour pneu, comprenant cinq fils à diamètre de 0,025 cm, a été immergé dans un bain aqueux contenant 50 grammes par litre d'une composition de nettoyage alcaline du  
15 commerce dont les composants comprenaient du phosphate trisodique, de la soude et divers produits tensio-actifs et agents séquestrants. Le bain qui a été maintenu à une température de 85°C avait un pH dans l'intervalle d'environ 9,5 à 10,5. Après un temps de séjour de 15 secondes dans le bain caustique, des produits de contamination ont été retirés du câblé d'acier par soufflage d'air, avec un  
20 jet d'air à une pression de 3,8 kg/cm<sup>2</sup>. Ceci a été suivi d'une exposition pendant 15 secondes à un rinçage à l'eau chaude à une température de 65°C.

Le câblé d'acier a été alors immergé pendant 5 secondes  
25 dans un second bain contenant une solution aqueuse d'acide phosphorique, la température du bain étant à 85°C. Le bain aqueux contenait 2 % en poids d'acide phosphorique et l'acidité a été réglée à un pH de 3 avec de la soude. Après traitement dans le bain d'acide, le câblé d'acier a été rincé pendant 15 secondes dans une cuve d'eau  
30 chaude, l'eau étant à une température de 65°C.

Après cette préparation de la surface, un revêtement d'apprêt formé de  $\gamma$ -aminopropyltriéthoxysilane a été appliqué à l'élément de renforcement en acier à partir d'une solution aqueuse qui contenait 5 % en volume du composé d'organosilane. La surface  
35 de l'acier a été alors revêtue par un adhésif RFL. La composition adhésive était la même que celle employée dans l'exemple 1 et a été appliquée par le mode opératoire classique d'immersion. Des cycles thermiques standard ont été employés pour effectuer une cuisson  
38 du revêtement adhésif.

EXEMPLE 7

Un élément de renforcement en acier traité thermique-  
 ment, à section transversale de 0,025 cm x 0,1 cm, ayant une confi-  
 guration de ruban, a été immergé pendant 12 secondes dans un bain  
 5 aqueux contenant de l'acide phosphorique en quantité de 2 % en poids,  
 à la température ambiante. Après le traitement dans le bain acide,  
 le ruban d'acier a été rincé pendant 12 secondes dans un bain d'eau  
 maintenu à une température de 70°C.

Un revêtement d'apprêt formé de  $\gamma$ -aminopropyltrié-  
 10 thoxysilane a été appliqué à la surface du ruban traité par l'aci-  
 de, à partir d'une solution aqueuse qui contenait 2,5 % en volume du  
 composé, et séché. Le ruban a été alors revêtu par un adhésif RFL  
 du type qui a été employé dans l'exemple 1. Après application,  
 l'adhésif a été cuit aux températures standard de cuisson.

15 La résistance de l'adhésif sec entre le caoutchouc et  
 les éléments de renforcement en acier, traités selon la présente  
 invention, a été mesurée par le test standard dit "traction du H".  
 Dans la préparation de l'échantillon expérimental, un câblé unique  
 est stratifié entre deux bandes espacées de caoutchouc pour former  
 20 la lettre H. Le test de traction du H mesure la force exigée pour  
 tirer le câblé unique, dans la direction de son axe, à partir de  
 la bande de caoutchouc cuit où les extrémités du câblé sur une lon-  
 gueur donnée sont encastrées. La propriété mesurée est une force de  
 cisaillement agissant à l'interface du câblé au caoutchouc. Les va-  
 25 leurs obtenues sont présentées dans le tableau I.

TABLEAU I

Echantillon	Force, kg
Exemple 1 (contrôle)	23
Exemple 2	23
30 Exemple 3	29
Exemple 4	25
Exemple 5	29
Exemple 6	29
35 Exemple 7	18

Un autre mode opératoire pour mesurer l'adhérence  
 statique à sec, connu sous le nom de "test de pelage ou d'adhérence  
 38 de bande", a été réalisé sur divers spécimens expérimentaux. Le  
 test d'adhérence de bande mesure la force exigée pour séparer deux

couches collimatées de câblé d'acier réunies par cimentation à l'aide d'une couche intermédiaire de caoutchouc cuit. En outre, l'aspect des moitiés séparées de la bande est noté et évalué subjectivement par détermination visuelle de la quantité de câblé visible après séparation des couches. On utilise une échelle de 1 à 5 pour faire les évaluations. Quand le câblé d'acier est complètement exposé après séparation des couches, l'évaluation est 1,0; quand 75 % sont exposés, l'évaluation est 2,0; une exposition à 50 % est évaluée 3,0; une exposition à 25 % donne une évaluation de 4,0 ; et quand le recouvrement de caoutchouc est complet et qu'aucun câblé ne se présente, l'évaluation est 5,0. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau suivant.

TABLEAU II

15	Echantillon	Force de séparation, kg	Evaluation visuelle
	Exemple 1 (contrôle)	24	4,3
	Exemple 2	25	4,4
	Exemple 3	26	4,2
	Exemple 4	23	4,1
20	Exemple 5	20	4,6
	Exemple 6	21	4,0
	Exemple 7	27	4,8

Comme le montrent les tableaux I et II, les échantillons expérimentaux dans lesquels l'élément d'acier a été traité selon la présente invention présentent une adhérence à sec de l'acier sur du caoutchouc qui est comparable, et, dans certains cas supérieure, à celle du contrôle où le traitement au silane a été omis.

Puisqu'un objet principal du procédé de la présente invention est d'améliorer l'adhérence de l'acier au caoutchouc en présence d'humidité, des déterminations ont été faites sur l'efficacité du procédé pour améliorer la résistance de liaison dans des environnements aqueux. Un mode opératoire connu sous le nom de "test d'adhérence de bande avec vieillissement dans l'état humide" a été employé pour faire ces déterminations. Les échantillons pour le test sont fabriqués en préparant d'abord un tampon de caoutchouc ayant deux couches collimatées de câblé d'acier cimentées ensemble par une couche intermédiaire de caoutchouc cuit. Les tampons sont de 15 x 23 cm, les câblés étant dirigés le long de la

dimension de 15 cm. Les tampons sont produits à partir d'un moule préchauffé en utilisant un programme de cuisson de 30 mn à 153°C. Des bandes d'approximativement 0,3 cm de largeur sont retirées en cisillant le bord de 23 cm des tampons afin d'exposer les extrémités des câblés. Chaque tampon est alors coupé en 12 bandes de 1,2 cm de largeur. Ces bandes qui sont marquées pour l'identification sont alors prêtes à l'expérimentation.

En conduisant le mode opératoire, les bandes expérimentales sont immergées dans de l'eau du robinet et maintenues à une température de 75°C pendant une longueur de temps prédéterminée. Le bain aqueux est pourvu d'une alimentation à niveau constant pour compenser la perte par évaporation et le bain est nettoyé et rempli d'eau fraîche au commencement de chaque nouvelle série de tests. Après le vieillissement (c'est-à-dire immersion dans le bain pendant la période expérimentale), les bandes sont retirées de l'eau et séchées. Les bandes sont alors tirées à la température ambiante, et la force exigée pour séparer les deux couches collimatées de câblé d'acier cimentées ensemble par une couche intermédiaire de caoutchouc cuit est enregistrée. Comme dans le test d'adhérence de bande à l'état sec, l'aspect des moitiés séparées de la bande est évalué subjectivement par détermination visuelle de la quantité de câblé visible après séparation des couches. De nouveau, une échelle d'évaluation allant de 1 (exposition complète du câblé) à 5 (pas d'exposition du câblé) est utilisée comme décrit ci-dessus pour le test d'adhérence de bande à l'état sec. Les résultats obtenus où chacun des échantillons expérimentaux a été exposé au bain d'eau pendant une période de 480 heures sont donnés dans le tableau suivant.

TABLEAU III

Echantillon	Force de séparation, kg	Evaluation visuelle
Exemple 1 (contrôle)	8,2	2,2
Exemple 2	9,5	5,0
Exemple 3	10,9	3,2
Exemple 4	10,0	4,7
Exemple 5	11,8	5,0
Exemple 6	11,8	4,8
Exemple 7	10,9	5,0
Temps d'exposition dans le bain d'eau à 75°C pour tous les échantillons expérimentaux : 480 heures		

Afin de tester la stabilité à l'hydrolyse des liaisons entre l'acier, l'adhésif et le caoutchouc dans un pneumatique réel, un mode opératoire appelé le "test de piste humide avec coupure" a été réalisé. Le test implique la construction d'un pneu radial

5 de voiture pour passagers, ayant les éléments de renforcement en acier à tester qui y sont incorporés. Après que les pneus ont été construits, ils sont marqués avec des lignes de division pour former quatre parties ou quadrants. Des coupures sont alors faites dans

10 trois des quatre quadrants. Ainsi, deux coupures sont faites dans un quadrant, quatre dans un autre et douze dans un troisième, le quatrième quadrant restant intact. Les coupures sont d'une profondeur suffisante pour exposer la bande extérieure et ont des diamètres d'environ 0,48 cm. Les pneus ainsi préparés sont alors montés sur

15 une voiture standard pour passagers, que l'on conduit sur des surfaces de piste dans des cycles expérimentaux qui comprennent un ovale humide de 24,4 x 457 mètres à 19 km/heure, une piste de 8 km à 112 km/heure qui traverse un bourrelet humide de 457 mètres à 80 km/heure et une piste de 8 km à 112 km/heure évitant le bourrelet humide. Le test se poursuit jusqu'à ce que les pneus ne fonctionnent

20 plus, le kilométrage étant enregistré lors du non fonctionnement pour chaque pneu et le mode de non fonctionnement est noté.

TABLEAU IV

	Kilométrage pour le non fonctionnement, km	Mode de non fonctionnement
25	1287	Formation d'excroissance
	17699	Formation d'excroissance
	22526	Formation d'excroissance
	24135	Formation d'excroissance
30	41834	Formation de partie boursouflée/formation d'excroissance
	41834	Séparation de bande/déplacement des fils
	48270	Séparation de bande/déplacement des fils
35	56315	Pas de non fonctionnement - test terminé (preuve de déplacement des fils)

38

Comme on peut le voir d'après les résultats indiqués

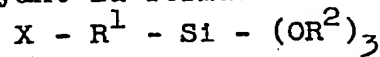
dans le tableau ci-dessus, des pneus fabriqués avec des câblés de renforcement en acier, qui avaient été traités selon le procédé de la présente invention (exemple 2), ont plus que doublé la performance des pneus du contrôle (exemple 1), c'est-à-dire des pneus  
5 contenant des câblés d'acier qui n'étaient pas traités en surface avec les composés d'organosilane de la présente invention.

La présente invention n'est pas limitée aux exemples de réalisation qui viennent d'être décrits, elle est au contraire susceptible de variantes et de modifications qui apparaîtront à  
10 l'homme de l'art.

REVENDICATIONS

1 - Procédé pour améliorer la stabilité à l'hydrolyse de la liaison adhésive entre un adhésif organique de type RFL et un élément de renforcement en acier pour des articles ou produits industriels en caoutchouc, qui consiste à nettoyer cet élément de renforcement en immergeant l'élément dans un bain aqueux contenant un acide ou une base ayant un pH de 1 à 10,5 pendant une période de 3 à 25 secondes, le bain étant maintenu à une température dans l'intervalle de 20°C à 95°C, suivi d'un rinçage par l'eau, ce procédé étant caractérisé en ce qu'on soumet l'élément nettoyé aux étapes séquentielles suivantes :

(a) on revêt la surface de l'élément d'acier par un composé d'organosilane ayant la formule :



où X est un radical amino, glycidoxy ou aminoéthyle,  $R^1$  est un radical alkylène ayant 2 à 4 atomes de carbone quand X est un groupe amino ou glycidoxy, et  $-HN-R^3-$ , où  $R^3$  est un radical alkylène ayant 2 à 3 atomes de carbone, quand X est le groupe aminoéthyle; et  $R^2$  est un groupe alkyle ayant 1 à 2 atomes de carbone;

(b) on immerge cet élément dans un adhésif organique de type RFL, et

(c) on cuit l'élément immergé.

2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le composé d'organosilane est le  $\gamma$ -aminopropyltriéthoxysilane, le  $\gamma$ -glycidoxypropyltriméthoxysilane, et le N- $\beta$ -aminoéthyl- $\gamma$ -aminopropyltriméthoxysilane.

3 - A titre de produit industriel nouveau, élément de renforcement en acier ou en alliage d'acier ayant une configuration en ruban, qui a été traité selon le procédé de l'exemple 1.

4 - A titre de produit industriel nouveau, pneumatique contenant des éléments de renforcement en acier ou en alliage d'acier ayant une configuration en ruban, qui ont été traités selon le procédé de la revendication 1.